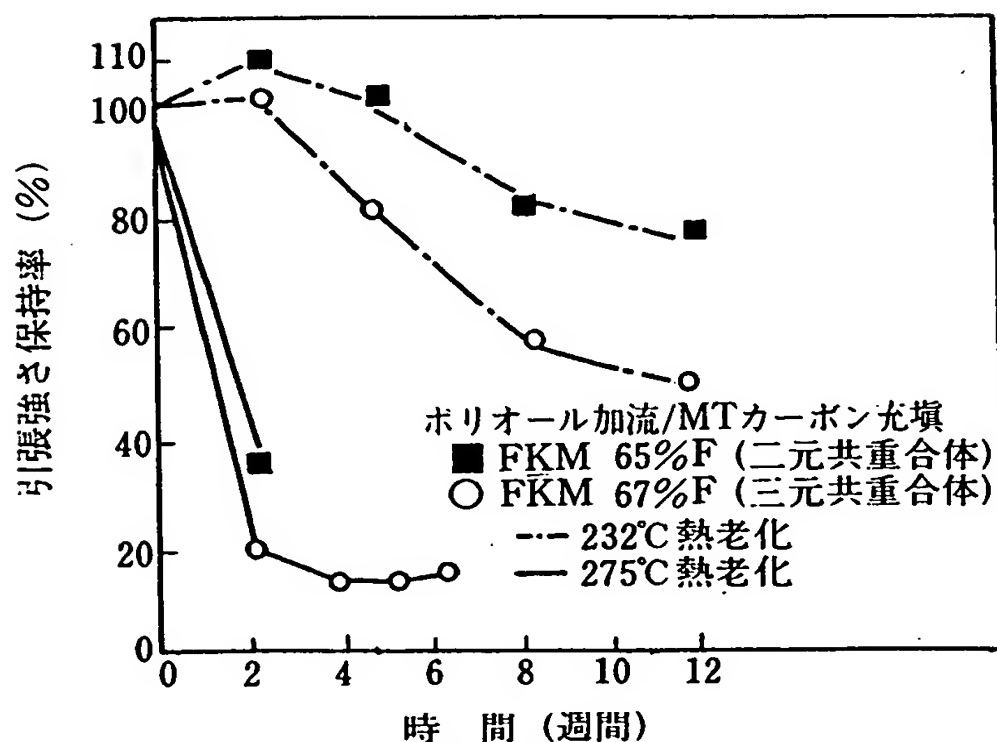
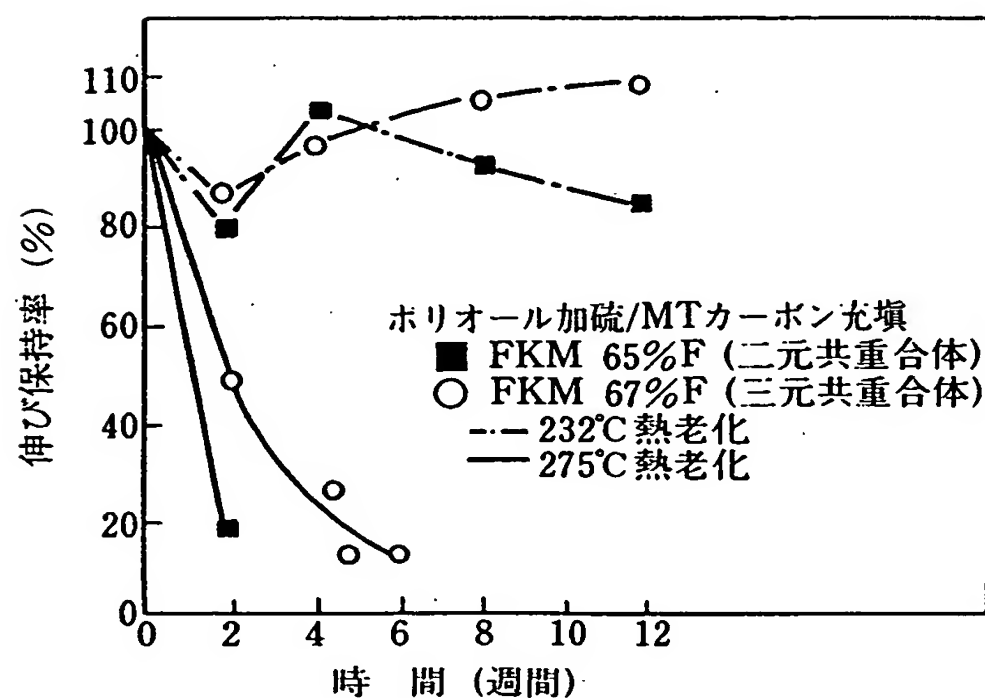


ふっ素樹脂ハントブック

里川孝臣編

日刊工業新聞社

1. ビニリデンフルオライド系ふっ素ゴム

図 III.1.10 ふっ素含有量と耐熱性 (引張強さ変化)¹⁵⁾図 III.1.11 ふっ素含有量と耐熱性 (伸び変化)¹⁵⁾

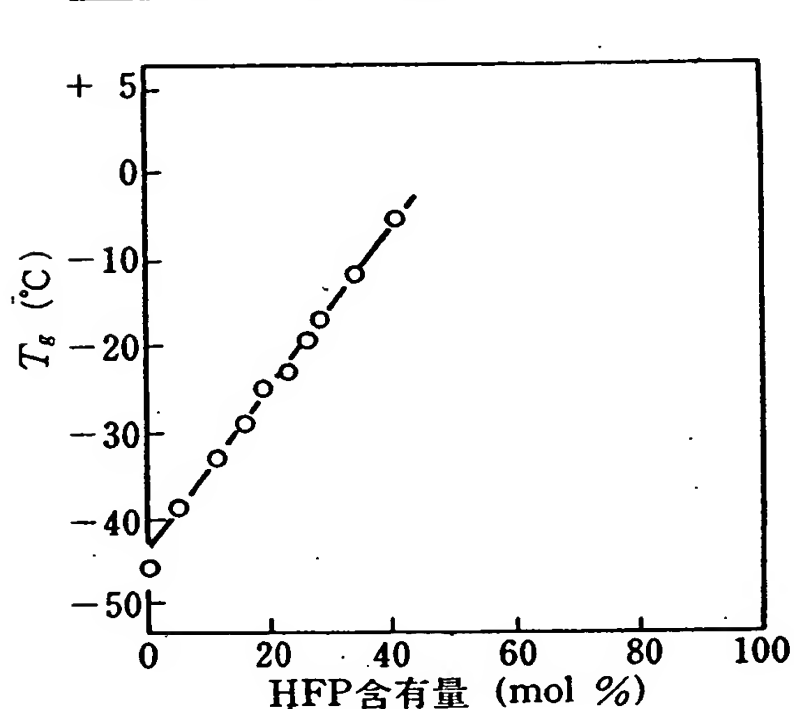
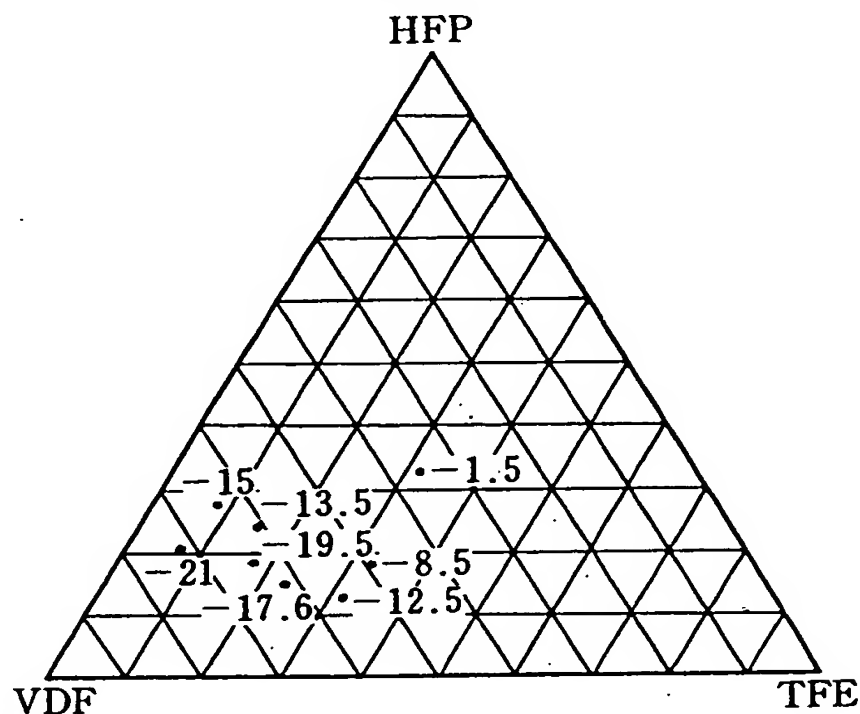
1.2.2 耐寒性

VDF系ふっ素ゴムの耐寒性は、炭化水素系のゴムに比べてすぐれているとはいえず、耐熱、耐油、耐薬品性に加え耐寒性をもかね備えたふっ素ゴムの開発に向けて努力が続けられている。

現在市販されている VDF-HFP 二元共重合体、VDF-HFP-TFE 三元共重合体の耐寒性に関するデータをまとめて、表 III.1.7 に示した。また、これらの共

表III.1.7 VDF系ふっ素ゴムの耐寒性²⁰⁾

	VDF-HFP 共重合体	VDF-HFP-TFE共重合体		
ふっ素含有量(wt%)	66.0	66.0	68.5	69.5
ガラス転移温度 T_g (°C)	-21	-23	-17	-9
ゲーマシねじり剛性				
T_2 (°C)	-8	-9	-5	-1
T_{10} (°C)	-16	-16	-13	-5
低温柔軟性				
TR-10(°C)	-17	-20	-14	-6
脆化温度(°C)	-30	-40	-40	-45
低温圧縮永久歪み(%) -30°C × 22時間後	90	89	94	95

図 III.1.12 VDF-HFP二元共重合体の
ポリマー組成と T_g の関係図 III.1.13 VDF-HFP-TFE三元共重合体の
ポリマー組成(モル%)と T_g (°C)
の関係

重合体のポリマー組成とガラス転移温度 T_g の関係を図 III.1.12, 図 III.1.13 に示した¹⁷⁾。VDF 単独重合体が -42°C の T_g を示すことから, この含有量の増加とともに, 共重合体の T_g は, 低下していく傾向にあるが, ビニリデンフルオライド単位は, 水素結合により, 凝集, 結晶化を起こしやすく, あまり増加させることはできない。

結晶を破壊し, 非晶性のゴムとするためには, 一定量以上のヘキサフルオロプロピレン単位の導入が必要で良好なゴム弾性を有し, 実用物性上, バランスのとれたふっ素ゴムとするために, 市販品には約 20 モル%以上のヘキサフルオ

表III.1.8 VDF-HFP二元共重合体のポリマー組成と T_g の実験値および推算値¹⁸⁾

mol %		$[\eta]$ dl g ⁻¹	T_g (K)			
VDF	HFP		実験値	Fox	Johnston	Barton
100	0	—	227.5	—	—	—
95	5	—	234.0	240.5	233.0	232.9
89	11	1.5	240.5	255.1	239.2	238.3
83.7	16.3	1.7	244.0	267.7	243.9	243.0
80.6	19.4	1.7	248.0	274.8	246.4	245.8
77.4	22.6	1.3	250.0	282.3	249.3	248.6
74.2	25.8	1.1	253.5	289.5	251.6	251.5
72.2	27.8	1.0	255.5	294.1	253.6	253.3
66.2	33.8	—	261.3	307.3	259.9	258.2
59.3	40.7	—	267.8	322.0	265.6	264.6

表III.1.9 VDF-HFP-TFE三元共重合体のポリマー組成と T_g の実験値および推算値¹⁸⁾

mol%			$[\eta]$ dl g ⁻¹	T_{gexp} (K)	T_g (K)		
VDF	HFP	TFE			Fox	Johnston	Barton
35.6	32.8	31.6	—	271.5	318.3	269.5	272.9
49.4	18.4	32.2	—	264.5	289.6	266.7	262.0
55.4	13.0	31.6	1.5	260.5	277.6	264.0	257.2
60.3	24.1	15.6	—	259.5	293.6	261.5	256.6
61.2	16.5	22.3	1.6	255.4	280.4	257.5	255.0
63.8	27.8	8.3	—	258.0	298.3	260.0	255.1
64.3	19.1	16.6	1.4	253.5	283.0	258.8	254.6
71.8	20.7	7.5	1.3	252.0	284.6	257.6	249.0

ロプロピレン単位が導入されている。

Montefluos の研究者達は、これらの共重合体について、構造解析を行い、 T_g の推算を行っている。共重合体の T_g を推算する式としては、Fox や Gordon-Taylor-Wood の式など多くの推算式が知られているが、これらの共重合体については、モノマーのシーケンス分布をも考慮した、Johnston や Barton の式が良い一致を与えると報告されている(表 III.1.8, 表 III.1.9)¹⁸⁾。図 III.1.14 に VDF-HFP 二元共重合体の monomer triads の分布状況を示した¹⁹⁾。一方、高い T_g を示す HFP 単位に変えて、ふっ素系のビニルエーテルが導入された耐寒性のよいふっ素ゴムが開発されている。

VDF とパーフルオロメチルビニルエーテル (PFMVE) あるいは、パーフル

編 者 紹 介

里川 孝臣 (さとかわ たかおみ) 工学博士

大正15年 長崎県に生まれる

昭和25年 京都大学工学部燃料化学科卒業

昭和26年 ダイキン工業㈱入社

昭和27年 ふっ素樹脂の製造研究に従事

昭和35年 ふっ素樹脂の営業および開発に従事

昭和41年 ふっ素樹脂応用研究に従事

昭和45年 新しい含ふっ素高分子の重合および共重合の研究
に従事

昭和49年 機能性含ふっ素高分子の研究および調査に従事

昭和58年 ダイキン工業(株)退社

現 在 (有)新材料研究所代表取締役

著書 「機能性含ふっ素高分子」 日刊工業新聞社

「ふっ素樹脂」(共著) 日刊工業新聞社

「オリゴマー」(共著) 講談社

ふっ素樹脂ハンドブック

NDC 578.4

1990年11月30日 初版1刷発行

© 編 者 里 川 孝 臣

発 行 者 藤 吉 敏 生

発 行 所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区九段北一丁目8番10号
(郵便番号102)

電 話 東 京 (222) 7 1 1 1

振替口座 東 京 9 - 1 8 6 0 7 6

製 作 日刊工業出版プロダクション

(定価はケースに)
表示してあります) 印 刷 所 新 日 本 印 刷 株 式 会 社

製 本 所 小 高 製 本 工 業 株 式 会 社

落丁・乱丁本はお取替えいたします

1990 Printed in Japan

ISBN4-526-02831-2 C3043

Excerpt English translation

"FLUORORESIN HANDBOOK" edited by Takaomi Satokawa

p. 556-558

1.2.2 Cold resistance

The cold resistance of VDF-based fluororubber is not said to be excellent compared with hydrocarbon-based rubber, and an effort is made to develop fluororubber combining excellent cold resistance with heat resistance, oil resistance and chemical resistance.

The data as to the cold resistance of VDF-HFP bipolymer and VDF-HFP-TEF terpolymer are shown collectively in Table III.1.7. The relationship between the polymer composition and the glass transition temperature T_g of these copolymers is illustrated in Figs. III.1.12 and III.1.13. Since a VDF homopolymer exhibits T_g of -42°C , the T_g of the copolymers tends to lower as the content of VDF increases. However, the vinylidene fluoride unit is easy to undergo aggregation and crystallization, and so the content thereof cannot be very increased.

It is necessary to introduce hexafluoropropylene units in at least a fixed amount for the purpose of breaking crystals to provide amorphous rubber. The hexafluoropropylene units are introduced in an amount of at least about 20 mol% in commercial products for the purpose of provide fluororubber having good rubber elasticity and well balanced from the viewpoint of practical properties.

FLUORORESIN HANDBOOK

First edition was published in November 30, 1990.

© Editor	Takaomi Satokawa
Publisher	Toshio Fujiyoshi
Publishing office	Nikkan Kogyo Shimbun